

# MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

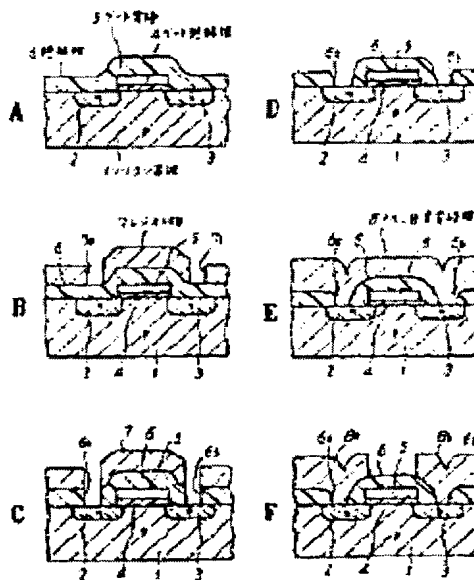
**Patent number:** JP3286524  
**Publication date:** 1991-12-17  
**Inventor:** NOGAMI TAKESHI; MATSUKAWA NAOIKI; OAMI  
 MASAHITO; TAKAHASHI SHINGO  
**Applicant:** KAWASAKI STEEL CO  
**Classification:**  
 - international: **H01L21/28; H01L21/02;** (IPC1-7): H01L21/28  
 - european:  
**Application number:** JP19900087495 19900403  
**Priority number(s):** JP19900087495 19900403

Report a data error here

## Abstract of JP3286524

**PURPOSE:** To reduce a contact resistance by a method wherein an insulating film is formed on a silicon substrate on which a prescribed region has been formed, a contact hole is made, a damage layer to be introduced into the surface of the substrate is removed, the edge of the contact hole is removed and an aluminum alloy electrode film containing silicon is formed on the surface of the substrate.

**CONSTITUTION:** N-type regions 2, 3 constituting a source and a drain, a gate insulating film 4, a gate electrode 5 and an interlayer insulating film 6 are formed on the surface of a P-type silicon substrate 1. A photoresist 7 is deposited on the interlayer insulating film 6; after that, openings 7a, 7b are formed; a reactive etching operation is executed by making use of it as a mask; contact holes 6a, 6b are formed in the interlayer insulating film 6. Then, a prescribed aqueous solution of ammonia, hydrogen peroxide and water is made to act; a damage layer formed on the substrate 1 is removed; the smooth face of the silicon substrate is exposed; gentle tapers are made at edges of the contact holes. After a cleaning operation by pure water, an aluminum alloy electrode film 8 containing silicon is sputtered and vapor-deposited; it is patterned. Desired interconnections 8a, 8b are formed.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-286524

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

H 01 L 21/28

識別記号

3 0 1 A  
M

庁内整理番号

7738-4M  
7738-4M

⑭ 公開 平成3年(1991)12月17日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全10頁)

⑮ 発明の名称 半導体装置の製造方法

⑯ 特 願 平2-87495

⑰ 出 願 平2(1990)4月3日

⑱ 発 明 者 野 上 毅 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内  
⑱ 発 明 者 松 川 直 樹 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内  
⑱ 発 明 者 大 網 雅 人 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内  
⑱ 発 明 者 高 橋 新 吾 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内  
⑲ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号  
⑲ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外5名

明 細 書

1. 発明の名称 半導体装置の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 所定の領域を形成したシリコン基体に絶縁膜を形成する工程と、

この絶縁膜にコンタクトホールを形成する工程と、

このコンタクトホールの形成中にシリコン基体の表面部分に導入されるダメージ層を除去して平滑なシリコン基体面を露出させるとともに前記絶縁膜のコンタクトホールのエッジを除去して緩やかなテーパーを付ける工程と、

前記絶縁膜上および前記コンタクトホールを介して前記シリコン基体の表面部分の上にシリコンを含むアルミ合金電極膜を形成する工程とを具えることを特徴とする半導体装置の製造方法。

2. 前記コンタクトホールを介してシリコン基体の表面部分に形成されているダメージ

層を除去した後、平滑なシリコン基体表面に自然酸化膜とほぼ同程度の膜厚を有するシリコン酸化膜を形成する工程と、前記シリコンを含むアルミ合金電極膜を形成した後に、熱処理を施してアルミにより前記シリコン酸化膜を還元する工程とを含むことを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

3. 所定の領域を形成したシリコン基体に絶縁膜を形成する工程と、

この絶縁膜に反応性イオンエッチングによってコンタクトホールを形成する工程と、

このコンタクトホールを介して露出するシリコン基体の表面部分および絶縁膜に形成されているコンタクトホールのエッジに、アンモニアおよび過酸化水素の水溶液を作用させて、シリコン基体の表面に前記反応性イオンエッチングによるコンタクトホールの形成中に導入されたダメージ層を除去するとともに前記コンタクトホールのエ

ッジを除去してコンタクトホールのエッジに緩いテーパを付ける工程と、

前記コンタクトホールを介して露出するシリコン基体の表面部分に、自然酸化膜の膜厚とほぼ同じ膜厚を有するシリコン酸化膜を形成する工程と、

前記コンタクトホールを介して前記シリコン酸化膜の上にシリコンを含むアルミ合金電極膜を形成する工程と、

熱処理を施して前記シリコン酸化膜を構成する酸化シリコンを電極膜を構成するアルミで還元してシリコンに変成する工程とを具えることを特徴とする半導体装置の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は半導体装置およびその製造方法、特にシリコン基体表面に形成した絶縁膜にかけたコンタクトホールを介してシリコン基体と接触するシリコンを含むアルミ合金よりなる電極膜を具える半導体装置およびその製造方法に関するものである。

(従来の技術)

上述したように、絶縁膜にかけたコンタクトホールを介してシリコン基体に形成した領域と配線用の電極膜とを相互接続するようにした半導体装置は既知であり、広く用いられている。このような半導体装置の電極膜としてはアルミが広く用いられているが、純粋のアルミを用いると、電極膜の形成後、熱処理を施したときにシリコン基体からシリコンがアルミ電極膜に拡散するとともにアルミがシリコン基体に拡散してシリコン基体に形成した領域を突き抜けて基体部分にまで達するアロイピットを形成することがあり、素子特性が損

なわれてしまうことになる。コンタクトホールを介してこのようなアルミとシリコンとの相互拡散を防ぐため、配線用の電極膜の材料として、シリコンを含むアルミ合金、例えば $\text{AlSi}$ 、 $\text{AlCuSi}$ 、 $\text{AlPdSi}$ を用いることが知られている。この場合、アルミ中におけるシリコンの固溶度は $350 \sim 400^\circ\text{C}$ において約 $0.25 \sim 0.5$ 重量%であるので、余裕を見てシリコンを約1重量%含有するアルミ合金が一般に使用されている。

このようにシリコンを含むアルミ合金電極膜を用いる場合、コンタクトホールの最小巾が小さくなるとそれに伴ってコンタクトホールのアスペクト比(コンタクトホールの巾と深さとの比)が大きくなってアルミ合金電極膜のカバレッジが低下し、電極膜に段切れが発生し易くなると言う問題がある。すなわち、コンタクトホールのアスペクト比が大きくなると、コンタクトホールのエッジにおいて電極膜が切断し易くなる。

また、絶縁膜にコンタクトホールを形成する際には、コンタクトホールの寸法が拡大するのを避

けるために反応性イオンエッチングのような異方性のエッチングが施されるのが普通であるが、この反応性イオンエッチングの際に加速されたイオンがシリコン基体の表面に衝突してダメージ層が形成されることになり、このダメージ層の上にアルミ合金電極膜を形成すると、オーミックコンタクトがとれず、コンタクト抵抗が増大してしまう欠点がある。

さらに、シリコンを含有するアルミ電極膜をコンタクトホールを介して堆積形成した場合、その後に行われる各種の工程において加熱が行われると、シリコン基体と電極膜との界面にシリコンが析出する現象が現れることが知られている。上述したように、シリコン基体の表面に形成されるダメージ層を除去するために、コンタクトホールをドライエッチングにより形成した後に、希フッ酸によってシリコン基体の表面を処理することが知られているが、このような処理を行うとシリコンの析出が甚だしくなり、コンタクト抵抗が却って増大してしまうことを確かめた。

このようなシリコンの析出は、アルミ合金電極膜の形成後の熱処理中に生ずる固相エピタキシャル成長に基づくものであり、これによってコンタクト抵抗が不所望に増大してしまう欠点がある。一般の配線工程では、層間絶縁膜形成工程を中心として350～450℃の温度で数時間に亘る熱処理が行われているので、シリコンの析出は避けられない。この場合、コンタクトホールは最小巾、すなわちコンタクトホールが正方形の場合にはその一辺の長さ、長方形の場合には短辺の長さ、円形の場合にはその直径、楕円の場合には短軸の長さが大きいとシリコン析出物がシリコン基体と電極膜との接触部分の最小巾全体を覆うようなことにはならないので、コンタクト抵抗の増大は余り問題とはならないが、コンタクトホールは最小巾が、例えば1μmと小さい場合にはコンタクト抵抗の増大は無視できなくなる。特に、最近では素子の微細化が進み、コンタクトホールは最小巾もきわめて小さくなる傾向にあるので、シリコン基体と電極膜との界面における固相エピタキシャルによ

るシリコンの析出の結果として生ずるコンタクト抵抗の増大は無視できなくなっている。例えば、コンタクトホールが正方形の場合、その一辺が1.5μmよりも大きければシリコンの析出は殆ど問題とはならないが、1.2μmよりも小さくなるとシリコンの析出によるコンタクト抵抗の増大は最早無視できなくなる。そこで、従来の半導体装置ではコンタクトホールは最小巾が1μm以下のときはシリコン基体と電極膜との間にバリアメタルを形成し、シリコンを含むアルミ配線電極膜の堆積後の熱処理中にシリコンの析出が起らないようにしている。このようなバリアメタルとしては、タングステン、モリブデン、チタンなどの高融点金属またはその硅化物や窒化物が用いられている。しかしながら、このようなバリアメタルをシリコン基体と電極膜との間に介在させることは、それだけ製造工程が増えることになりスループットが低下する欠点がある。また、これらの高融点金属は硬く、応力も大きいので割れたり素子特性を劣化させる原因になっている。したがっ

て、コンタクトホールは最小巾が1μm以下というように小さくなくてもバリアメタルを用いずにシリコンを含有するアルミ電極膜を直接シリコン基体に接触させるようにした半導体装置が提案されている。

例えば、1986年12月16日に発行された特開昭61-285,762号公報には、シリコン基体の表面に極く薄い絶縁膜を形成し、この絶縁膜の上にシリコンを含有するアルミ電極膜を形成した半導体装置が開示されている。この絶縁膜は酸化シリコンまたは窒化シリコンで形成され、その膜厚は10Åのオーダーとして、トンネル効果によってシリコン基体と電極膜との間の導通が行われるようにしている。

また、1987年11月12日に発行された特開昭62-260,320号公報にも、シリコン基体の表面に20Å以下の極く薄いシリコン酸化膜を形成し、このシリコン酸化膜の上にシリコンを含有するアルミ電極膜を形成した半導体装置が開示されている。この半導体装置においても、シリコン基体と電極膜

との間の導通はシリコン酸化膜をキャリアが突き抜けるトンネル効果によって達成されるものである。

(発明が解決しようとする課題)

上述したように、シリコンを含むアルミ電極膜を配線として用いた半導体装置においては、電極膜をシリコン基体の表面に直接接触させると固相エピタキシャルによってコンタクトホールにおいてシリコンが析出し、コンタクト抵抗の増大を招くと云う欠点がある。特に、微細化が進み、コンタクトホールは最小巾が小さくなり、1μm以下となるとコンタクト抵抗が増大する割合は著しく高くなり、歩留りが大巾に低下する問題がある。このような欠点を解消しようとしてバリアメタルをシリコン基体と電極膜との間に介在させたものでは、バリアメタルの堆積工程が余分に必要になり、スループットが低下する欠点がある。また、特にバリアメタルとしてタングステンやモリブデンを用いる場合には、シリコン基体に形成した領域の導電型によってコンタクト抵抗の値が相違す

るため最適な電気特性を有する素子を得ることが困難となる欠点がある。さらに、バリアメタルは硬度が高く、応力も大きいので剥離が発生し易く、素子特性を損なう欠点もある。特に、バリアメタルとしてチタンまたはその窒化物または珪化物を堆積する場合には反応性スパッタリングが採用されているが、その際の窒素ガスのコントロールがきわめて難しく、良好なバリアメタル膜を形成することができず、剥がれやコンタクト抵抗の増大を招く欠点がある。

また、上述した特公昭61-285,762号や同62-260,320号公報に開示された半導体装置では、シリコン基体と電極膜との間にシリコン酸化膜やシリコン窒化膜を形成してシリコンの析出を阻止するようにしているが、その膜厚をキャリアがトンネル効果によって突き抜けることができる程度に極く薄いものとしているが、實際上このように薄いシリコン酸化膜やシリコン窒化膜を安定に形成することは非常に困難である。特に、シリコン基体にPSGやBPSGのような層間絶縁膜を形成し、こ

の絶縁膜にホトリソグラフィの技法によってレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクとして反応性イオンエッチングを行ってコンタクトホールを形成する場合には、加速されたイオンがシリコン基体の表面に衝突して表面は損傷を受けてダメージ層が形成されているが、このようなダメージ層に安定なシリコン酸化膜やシリコン窒化膜をきわめて薄く形成することは非常に困難である。したがって、シリコンの析出を確実に阻止することができないかまたはシリコン酸化膜やシリコン窒化膜の膜厚が厚くなり過ぎてコンタクト抵抗が増大してしまうことになる。さらに、シリコン酸化膜やシリコン窒化膜は完成した最終製品の素子においても残存しているため、シリコン基体と電極膜との導通はトンネル効果で実現するとしているが、これらのシリコン酸化膜やシリコン窒化膜は絶縁膜であるから、トンネルすべき障壁が高くなるのでオーミックなコンタクトが得られないとともにコンタクト抵抗も増大してしまう欠点がある。

さらに、従来の半導体装置の製造方法においては、絶縁膜にコンタクトホールを形成する際のドライエッチングにおいてシリコン基体の表面にダメージ層が形成されるため、コンタクト抵抗が増大すると言う問題がある。このようなダメージ層を除去するためにコンタクトホールの形成後、希フッ酸でシリコン基体の表面を処理すると上述したシリコンの析出が甚だしくなり、コンタクト抵抗が却って増大してしまう欠点がある。

また、絶縁膜に反応性イオンエッチングによってコンタクトホールを形成する場合、コンタクトホールの開口エッジはほぼ90°の角度を成すものとなり、アルミ合金電極膜を形成した場合に段切れが発生し易くなる欠点がある。

本発明の目的は上述した従来の欠点を除去し、コンタクトホールのアスペクト比が大きくなってもコンタクトホールのエッジにおけるアルミ合金電極膜の段切れが起こらないとともにコンタクトホールを形成する際に導入されるダメージ層によるコンタクト抵抗の増大を回避することができる

半導体装置の製造方法を提供しようとするものである。

本発明の他の目的は、シリコン基体とシリコンを含むアルミ合金より成る電極膜との界面にバリアメタルを介在させることなく、この界面でのシリコンの析出がなく、したがって所定の低い安定したコンタクト抵抗を有する半導体装置を高いスループットで製造することができる方法を提供しようとするものである。

(課題を解決するための手段および作用)

本発明による半導体装置の製造方法は、

所定の領域を形成したシリコン基体に絶縁膜を形成する工程と、

この絶縁膜にコンタクトホールを形成する工程と、

このコンタクトホールの形成中にシリコン基体の表面部分に導入されるダメージ層を除去して平滑なシリコン基体面を露出させるとともに前記絶縁膜のコンタクトホールのエッジを除去して緩やかなテーパを付ける工程と、

前記絶縁膜上および前記コンタクトホールを介して前記シリコン基体の表面部分の上にシリコンを含むアルミ合金電極膜を形成する工程とを具えることを特徴とするものである。

このような本発明の製造方法によれば、コンタクトホールを形成する際に導入されるダメージ層を除去した後、平坦度が高く結晶性も高いシリコン基体表面にシリコンを含むアルミ合金電極膜を形成するため、低抵抗で均一性の高いオーミックコンタクトを得ることができる。また、ダメージ層を除去すると同時に電極膜に形成したコンタクトホールのエッジを除去して緩いテーパを付けることができるので電極膜のカバーレージが向上し、電極膜の段切れは起こらない。

本発明の好適な実施例においては、コンタクトホールを介してシリコン基体の表面部分に形成されているダメージ層を除去した後、平滑となったシリコン基体表面に自然酸化膜とほぼ同程度の膜厚を有するシリコン酸化膜を形成し、その後アルミ合金電極膜を形成した後、熱処理を施してアル

ミにより前記シリコン酸化膜を還元するようにする。

このような本発明の製造方法によれば、例えば反応性イオンエッチングによって絶縁膜にコンタクトホールを形成することによってシリコン基体の表面がダメージを受けても、このダメージ層を除去した後にアルミ合金中に含まれるシリコンの析出を阻止するシリコン酸化膜を形成しているが、このシリコン酸化膜の膜厚をきわめて薄くかつ均一に形成することができ、したがってその後のシリコンの析出を効果的に防止することができ、その結果としてコンタクト抵抗の増大を確実に避けることができる。

また、シリコンを含むアルミ合金電極膜を形成した後、熱処理を施して前記シリコン酸化膜を還元するが、この熱処理は一般には配線工程によって行われるので、特別な加熱処理を施す必要はない。しかし、本来の製造工程中にそのような加熱処理がない場合には別個の熱処理を施せば良いことは勿論である。このような本発明の方法によ

れば、シリコンの析出を阻止するシリコン酸化膜は完成された半導体装置においては存在しておらず、電極膜はシリコン基体と直接接触することになるのでシリコン酸化膜が残存することによるコンタクト抵抗の増大と言った不所望な現象は現れない。また、酸化シリコンを還元するとき、酸化アルミ( $Al_2O_3$ )とシリコンが生成されるが、これらの成分はアルミ電極膜の中に拡散し、シリコン基体と電極膜との界面に留まることはなく、したがってこの還元工程によってコンタクト抵抗がかって増大するようなことはない。

また、ダメージ層を除去した後、シリコン基体の表面にシリコン酸化膜を形成するが、このシリコン酸化膜の形成工程が、自然酸化膜の膜厚程度のシリコン酸化膜を形成するようなものとするのが好適である。この自然酸化膜の膜厚は20Å程度であるが、このようなきわめて薄い膜厚のシリコン酸化膜を形成する方法としては種々の方法を採用することができる。例えば塩化水素および過酸化水素の水溶液を作用させたり、純水中で超音

波振動を作用させたり、温水中で加熱したり、酸素ガスを含む雰囲気中で加熱したりすることによって膜厚が20Å程度のきわめて薄いシリコン酸化膜を形成することができる。

本発明による半導体装置の製造方法は、さらに所定の領域を形成したシリコン基体に絶縁膜を形成する工程と、

この絶縁膜に反応性イオンエッチングによってコンタクトホールを形成する工程と、

このコンタクトホールを介して露出するシリコン基体の表面部分および絶縁膜に形成されているコンタクトホールのエッジに、アンモニアおよび過酸化水素の水溶液を作用させて、シリコン基体の表面に前記反応性イオンエッチングによるコンタクトホールの形成中に導入されたダメージ層を除去するとともに前記コンタクトホールのエッジを除去してコンタクトホールのエッジに緩いテーパを付ける工程と、

前記コンタクトホールを介して露出するシリコン基体の表面部分に、自然酸化膜の膜厚とほぼ同

じ膜厚を有するシリコン酸化膜を形成する工程と、

前記コンタクトホールを介して前記シリコン酸化膜の上にシリコンを含むアルミ合金電極膜を形成する工程と、

熱処理を施して前記シリコン酸化膜を構成する酸化シリコンを電極膜を構成するアルミで還元してシリコンに変成する工程とを具えることを特徴とするものである。

このような本発明の方法によって製造された半導体装置においては、コンタクトホールのエッジには緩やかなテーパが付けられるので、アルミ合金電極膜の段切れは起こらないとともにシリコン基体と、シリコンを含むアルミ合金電極膜との界面においてはダメージ層が存在しないばかりではなくシリコンの析出物が実質的に存在していないので、コンタクト抵抗は所定の低い値となり、素子特性を改善することができる。

上述したように、コンタクトホールの最小巾がほぼ $1.2\ \mu\text{m}$ よりも大きい場合には、たとえ固相エピタキシャルによってシリコンがシリコン基体

と電極膜との界面で析出したとしてもコンタクト抵抗が不所望に増大することはないので、前記絶縁膜に形成したコンタクトホールの最小の巾をほぼ $1.2\ \mu\text{m}$ 以下とするのが好適である。

このような本発明の製造方法によれば、コンタクトホールを反応性イオンエッチングで形成した後、アンモニアおよび過酸化水素の水溶液で軽くエッチングすることによってイオンエッチングによって導入されたダメージ層を除去するとともに絶縁膜を除去してコンタクトホールのエッジに緩やかなテーパを付けることができ、さらにその後で、例えば塩酸および過酸化水素の水溶液を作用させる処理および過酸化水素水に浸漬して超音波を作用させる処理の少なくとも一方を実施することにより20 $\mu\text{m}$ 程度のきわめて薄いシリコン酸化膜を安定に形成することができる。ダメージ層を除去するとともに絶縁膜を除去するためのエッチャントであるアンモニアと過酸化水素の水溶液は半導体装置の製造において有機物を除去するために一般に用いられているエッチャントであり、容易

に入手することができるものである。従来、反応性イオンエッチングによるダメージ層を除去するために、イオンエッチング後にシリコン基体表面を希フッ酸液で処理することは既知であるが、後に詳細に説明するように、イオンエッチングした後に希フッ酸液で処理したり、上述したアンモニアおよび過酸化水素の水溶液で処理し、さらに塩酸および過酸化水素の水溶液で処理した後に希フッ酸液で処理した後にシリコンを含むアルミ電極膜を堆積形成すると固相エピタキシャルによるシリコンの析出が甚だしくなり、コンタクト抵抗が大巾に増大することを確かめた。本発明においては、アンモニアおよび過酸化水素の水溶液を用いてダメージ層を除去した後に直ちにシリコンを含むアルミ電極膜を堆積形成するのではなく、塩酸および過酸化水素の水溶液で処理し、さらに過酸化水素の水溶液中で超音波を作用させることによってシリコン基体の表面にきわめて薄い安定したシリコン酸化膜を形成した後にシリコンを含むアルミ電極膜を形成することによって、その後の加

熱処理によってもシリコンが析出するようなことはなくなり、コンタクト抵抗を低い値に維持することができることを確かめた。このような本発明の方法において、アンモニアおよび過酸化水素の水溶液で処理した後、塩酸および過酸化水素の水溶液を作用させる処理および純水中において超音波を作用させる処理の双方またはいずれか一方を行うことによってきわめて薄いシリコン酸化膜が安定に形成されるメカニズムは明確には解明されていないが、塩化水素および過酸化水素はシリコンの酸化に主として寄与し、超音波はシリコンの酸化およびシリコン基体の表面に残存する残滓を物理的に除去するものであることが実験の結果から推定される。

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこの実施例だけに限定されるものではなく、幾多の変更や変形が可能であることは勿論である。

## (実施例)

第1図は本発明による半導体装置の製造方法の一実施例における順次の工程での状態を示す断面図であり、本例ではNチャネルMOSFETを製造するものとする。先ず、第1図Aに示すようにP型シリコン基板1の表面にソースおよびドレインを構成するN型の領域2および3を形成し、さらにこれらソースおよびドレイン間のチャンネルの上にはゲート絶縁膜4を形成し、さらにこのゲート絶縁膜の上にゲート電極5を形成し、このゲート電極およびシリコン基板の表面に層間絶縁膜6を形成する。本例では、この層間絶縁膜6をPSG(Phospho Silicate Glass)を以て形成するが、本発明では他の絶縁材料、例えばBPSG(Boro Phospho Silicate Glass)や酸化シリコン、窒化シリコンなどで形成することもできる。この工程までは従来の工程と同じであるのでこれ以上詳細には説明しない。次に第1図Bに示すように層間絶縁膜6の上にホトレジスト7を堆積形成した後、ソースおよびドレインを構成する領域2および3に対す

るコンタクトホールを形成すべき部分のホトレジストを選択的に除去して開口7aおよび7bを形成する。この処理によってゲート電極5に対するコンタクトホールも同時に形成するが、本例ではゲート電極とアルミ合金電極膜とのコンタクトは本発明の対象ではないので図面には示してあるが説明は省略する。

このように開口を形成したホトレジスト7をマスクとして反応性イオンエッチングを施し、第1図Cに示すように層間絶縁膜6に、それぞれソースおよびドレインに対するコンタクトホール6aおよび6bを形成する。本例ではこれらのコンタクトホール6aおよび6bは正方形とし、その一辺の長さを $1\mu\text{m}$ とする。しかし、コンタクトホールの形状は正方形だけに限られるものではなく、円形、楕円形、長方形など任意の形状とすることができる。この場合、シリコンの折出によるコンタクト抵抗の増大が問題となるのはコンタクトホールの最小巾が約 $1.2\mu\text{m}$ 以下の場合である。この反応性イオンエッチング処理によってシリコン

基板1の表面は加速イオンの衝突によるダメージを受け、コンタクトホール6aおよび6bを介して露出されているシリコン基板1の表面にダメージ層1aおよび1bが形成されることになる。実際にはこのダメージ層1aおよび1bはきわめて薄いものであるが、第1図Cでは図面を明瞭とするために厚く示してある。このようなコンタクトホールを形成するための反応性イオンエッチングによって導入されるダメージ層1aおよび1bを除去するためにシリコン基板1の露出表面を希フッ酸で処理することは既知であるが、このような希フッ酸処理を施した後にシリコンを含有するアルミ電極膜を形成するとその後の熱処理中にシリコンが折出してコンタクト抵抗が甚だしく高くなってしまふことを確かめた。本実施例においては、このようなシリコンの折出を回避するために層間絶縁膜6にコンタクトホール6aおよび6bを形成した後、アンモニア、過酸化水素、水を1:1:5の体積比率で含み、85℃に加熱した第1の水溶液を10分間作用させる。この処理によって第

1図Dに示すように、シリコン基板1に形成されていたダメージ層1aおよび1bは除去されてコンタクトホール6aおよび6bを介してシリコン基板の平滑な面が露出されることになるとともにコンタクトホールのエッジには緩やかなテーパが付けられることになる。すなわち、この処理を行う以前では、コンタクトホール6aおよび6bのエッジは90°の角度を成していたが、処理後には120°程度になる。

次に純水により十分に洗浄した後、第1図Eに示すようにシリコンを含むアルミ合金電極膜8をスパッタ蒸着し、さらにこのアルミ合金電極膜をパターニングして第1図Fに示すように所望の配線8aおよび8bを形成する。

このような方法によって製造した半導体装置のコンタクト抵抗は十分に低いものとなるとともにアルミ合金電極膜の段切れも発生しない。その理由は、コンタクトホールを介して露出するシリコン基板の表面のダメージ層が除去され、平坦度が高くかつ結晶性も高いものとなり、その上にアル

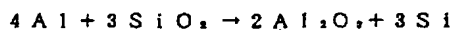
ミ合金電極膜を堆積形成すると低抵抗で均一性の高いオーミックコンタクトが得られるためであると考えられる。

本発明の他の実施例においては、コンタクトホールを形成する際に導入されたダメージ層1aおよび1bを除去するとともにコンタクトホールのエッジを除去してテーパを付けた後、すなわち第1図Dに示す工程まで行った後、塩酸、過酸化水素、水を1:1:5の体積比率で含み、70℃に加熱した第2の水溶液を7分間作用させ、さらに常温の純水中に浸漬して1MHzの超音波を10分間作用させる。これらの第1および第2の水溶液および超音波振動の作用については完全に解明されている訳ではないが、第1の水溶液によってシリコン基板1の露出表面に形成されたダメージ層1aおよび1bをエッチング除去して平滑で清浄なシリコン面を露出させ、第2の水溶液によって清浄なシリコン面にきわめて薄い均一の厚さを有するシリコン酸化膜を形成し、超音波による洗浄によってシリコン基板の露出面に残存する塵

埃を除去するものであると推測される。このような処理によってシリコン基板の表面に形成されるシリコン酸化膜の厚さは、ほぼ自然酸化膜の厚さと同程度であり、10~50Åの範囲にある。

上述したような処理を施した後に、前例と同様にシリコンを含むアルミ合金電極膜8をスパッタリングにより堆積形成する。その後、層間絶縁膜の形成などの処理を施すが、その際の熱処理温度は約400℃で、処理時間は3時間程度である。従来はこの熱処理によって固相エピタキシャル成長が起こり、シリコン基板1とアルミ合金電極膜8との界面にシリコンの析出が起こったが、本発明ではシリコンの析出は全く認められなかった。熱処理中のシリコンの析出は、アルミ合金のスパッタリング中にシリコン基板の表面に形成されるシリコンの島を核として集中的に発生するが、本発明においては、アルミ合金電極膜8をスパッタリングによって堆積形成する際には、コンタクトホール6aおよび6bに露出するシリコン基板1の表面には薄いシリコン酸化膜が形成されており、

このシリコン酸化膜はシリコンの核の生成に対するバリアとして作用するため、スパッタリング中にシリコンの島状の核が形成されないため、その後の熱処理においてもシリコンが析出するようなことはなくなるものと推測される。このように本発明によれば、シリコンを含むアルミ合金より成る電極膜8を形成した後、熱処理を施してもシリコン基板の表面と電極膜との界面でシリコンが析出することがなくなり、コンタクト抵抗の増大を招くことはない。本例では、アルミ合金より成る電極膜8の形成後の熱処理中に、シリコンとアルミ電極膜との間に存在していたシリコン酸化膜は電極材料のアルミによって還元されるので、完成した素子においてはこのシリコン酸化膜は殆ど存在してない。すなわち、以下の化学反応が行われてシリコン酸化膜は消滅してしまう。



この場合、還元によって生成される酸化アルミやシリコンはシリコン基板と電極膜との界面には留まらず、アルミの粒界を通過して電極膜内部に拡散

してしまうことを確認した。このように、本発明の方法によって製造した半導体装置においては、シリコン基板とアルミ合金電極膜との界面にはシリコン酸化膜は存在しておらず、しかも固相エピタキシャルによるシリコンの析出も認められないとともにコンタクト抵抗を増大させるような他の絶縁物の析出も認められないものである。

次に、本発明におけるシリコンの析出の阻止と従来例との差異を明らかにするために、上述した本発明の実施例のように、アンモニアおよび過酸化水素を含む第1の水溶液による軽いエッチングを施した後に、塩酸および過酸化水素を含む第2の水溶液による処理および純水中での超音波処理を施してシリコンを含有するアルミ合金より成る電極膜をスパッタリングによって形成する本発明の方法によって製造した半導体装置（この半導体装置を以後試料1と称する）と、従来のように希フッ酸水溶液でエッチングした後にアルミ合金より成る電極膜をスパッタリングにより堆積した半導体装置（試料2と言う）と、アンモニアおよび

過酸化水素の水溶液および塩酸および過酸化水素の水溶液による軽いエッチングを施した後、さらに希フッ酸水溶液でエッチングした後にアルミ合金より成る電極膜をスパッタリングによって堆積して形成した半導体装置(試料3と言う)との3種類の半導体装置を製造してその特性を調べた。これらの試料ではコンタクトホールを形成した正方形とし、その一辺の長さを $1\mu\text{m}$ とした。まず、これらの試料1~3をSIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry)法により分析したところ、アルミ合金電極膜の形成後、熱処理を行う前では、本発明による試料1ではシリコン基板の表面にシリコン酸化膜が形成されているのに対し、試料2および3ではシリコン酸化膜の形成は認められなかった。

また、熱処理を施した後の試料1および2のシリコン基板と電極膜との界面の走査型電子顕微鏡写真を撮影したところ、本発明の方法によって製造した半導体装置では、シリコン基板とアルミ合金電極膜との界面にはシリコンの析出は全く認め

られなかったが、試料2ではコンタクトホール内に相当大きなシリコン析出物が認められた。また、本発明の方法で製造した半導体装置では層間絶縁膜の上にシリコンの析出物が多数認められるのに対し、試料2では層間絶縁膜上のシリコン析出物は余り認められず、大部分がコンタクトホール内部に析出していることが確かめられた。

1枚のシリコンウエファから56個のチップを製造し、各チップのコンタクト抵抗の値をパラメータとするヒストグラムを作成したところ、試料3ではコンタクト抵抗の値はばらつき、 $1000\Omega$ 以上の高いコンタクト抵抗を有するチップも多数認められた。このように、ドライエッチングによってコンタクトホールを形成した後、従来のように希フッ酸処理をしたものでは、コンタクト抵抗は半数以上のチップが実用にならない程度に増大してしまうことがわかった。また、試料1と試料2の測定結果からは、試料2ではアンモニアおよび過酸化水素の水溶液によるライトエッチングの時間によって多少の差はあるが、コンタクト抵抗のば

らつきは大きく、例えばライトエッチング処理を10分間行った場合は、コンタクト抵抗はほぼ $150\Omega$ から $750\Omega$ に集中していることが認められた。さらにライトエッチング処理を15~20分間行った場合にも、コンタクト抵抗は $100\Omega$ から $400\Omega$ の範囲に集中していることが確認された。これに対し、本発明による試料1では、ライトエッチング処理を7分間以上行ったものでは、コンタクト抵抗は総て $10\Omega$ 以下であり、平均値は約 $5\Omega$ 以下であった。また、ライトエッチング処理を4分間行った場合でも、大部分のチップのコンタクト抵抗はほぼ $80\Omega$ 以下であり、したがって歩留りを著しく改善することができることがわかったが、コンタクトホールのエッジにテーパをつけて電極膜のカバレッジを改善するためにはライトエッチング処理を7分以上行うのが好適であることを確かめた。

上述した実験では、本発明による試料1は、上述した実施例と同様に、コンタクトホールを形成した後、アンモニアおよび過酸化水素の水溶液で

処理し、続いて塩化水素および過酸化水素の水溶液で処理した後、純水中で超音波を作用させるようにしたが、アンモニアおよび過酸化水素の水溶液で処理した後、塩化水素および過酸化水素の水溶液を用いる処理および純水中での超音波処理はその順序を逆にしてもシリコンの析出は認められなかったとともにいずれか一方の処理を施した場合にもシリコンの析出を認めることができなかった。

本発明は上述した実施例だけに限定されるものではなく、種々の変更や変形を加えることができるものである。例えば、上述した実施例では電極膜としてシリコンを含むアルミ合金を用いたが、その他に銅やパラジウムを含む $\text{AlCuSi}$ や $\text{AlPdSi}$ などのアルミ合金を用いることもできる。さらに、アルミ合金電極膜の堆積はスパッタリングの他に $\text{Al-CVD}$ や電子ビーム蒸着で行うこともできる。また、コンタクトホールの形成によって導入されるダメージ層の除去および自然酸化膜の形成は上述した実施例で用いたアンモニアと過酸化水素の水

溶液による処理、塩酸と過酸化水素の水溶液による処理および純水中での超音波洗浄処理に限定されるものではなく、種々のエッチング液や洗浄処理を利用することもできる。

#### (発明の効果)

上述した本発明による半導体装置の製造方法においては、コンタクトホールを形成する際に導入されるダメージ層を除去してシリコン基板の表面を平滑とした後にシリコンを含むアルミ合金電極膜を形成するようにしているため、シリコン基体とシリコンを含むアルミ合金より成る電極膜との間には良好なオーミックコンタクトが得られ、コンタクト抵抗は低いものとなる。また、シリコン基板表面を平滑とした後に、シリコン酸化膜を形成する本発明の製造方法では、シリコン酸化膜がシリコンの核の形成に対するバリアとして作用するため、シリコン基板と電極膜との界面にシリコンの析出が実質的に存在しておらず、特にコンタクトホールの最小巾がほぼ $1.2\ \mu\text{m}$ 以下と小さい場合でもコンタクト抵抗の増大は起こらず、し

かもこの界面にバリアメタルが存在していないので、シリコン基体に形成した領域の導電型に拘らず安定したコンタクト抵抗が得られるとともにバリアメタルを形成するための面倒な削却は不要となるので製造工程は簡単となり、コストも低減することができ、スループットが向上する利点がある。また、絶縁膜にコンタクトホールを形成する工程中にコンタクトホールのエッジが除去されて緩やかなテーパーが同時に形成されるので、その後に形成されるアルミ合金電極膜に段切れが発生することはない。さらにアルミ合金電極膜の形成後の熱処理によってシリコン基体の表面に形成されていたシリコン酸化膜はアルミによって還元され、しかも還元されたシリコンはコンタクトホール内に留まることはないため最終製品ではシリコン酸化膜は存在しておらず、したがって従来のようにシリコン酸化膜やシリコン窒化膜を介してのトンネル効果によってシリコン基体に形成した領域と電極膜との導通を図る必要はないので安定して低いコンタクト抵抗を得ることができる。このよう

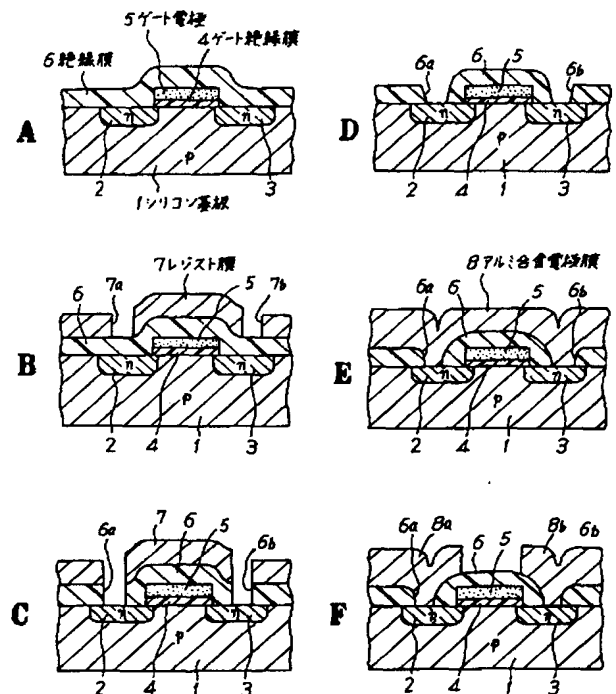
に本発明の製造方法によれば、歩留りを著しく向上することができるとともにスループットを改善することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図A～Fは本発明による半導体装置の製造方法の一実施例における順次の工程を示す断面図である。

- 1…シリコン基板
- 1 a, 1 b…ダメージ層
- 2, 3…N型領域
- 4…ゲート絶縁膜
- 5…ゲート電極
- 6…層間絶縁膜
- 6 a, 6 b…コンタクトホール
- 7…ホトレジスト
- 7 a, 7 b…開口
- 8…アルミ合金電極膜
- 8 a, 8 b…ソース、ドレイン配線

第1図



(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Publication of Patent Application (A)

(11) Japanese Published Patent Application No. H3-286524

(43) Date of Publication: December 17, 1991

5	(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	Identification Symbol	JPO File Nnumber
	H 01 L 21/28	A	7738-4M
		301	M 7738-4M

Request for Examination: not made

Number of Claims: 3 (10 pages in total)

10 (54) Title of the Invention: Method for Manufacturing Semiconductor Device

(21) Application Number: H2-87495

(22) Date of Filing: April 3, 1990

(72) Inventor: Takeshi NOGAMI  
c/o Technical Research Division, Kawasaki Steel Corporation  
1, Kawasaki-cho, Chiba-shi, Chiba

15

(72) Inventor: Naoki MATSUKAWA  
c/o Technical Research Division, Kawasaki Steel Corporation  
1, Kawasaki-cho, Chiba-shi, Chiba

(72) Inventor: Masahito OAMI  
c/o Technical Research Division, Kawasaki Steel Corporation  
1, Kawasaki-cho, Chiba-shi, Chiba

20

(72) Inventor: Shingo TAKAHASHI  
c/o Technical Research Division, Kawasaki Steel Corporation  
1, Kawasaki-cho, Chiba-shi, Chiba

25 (71) Applicant: Kawasaki Steel Corporation

1-1-28, kitahonmachi-dori, Chuo-ku, Kobe-shi, Hyogo

(74) Agent: Patent Attorney Akihide SUGIMURA (and five others)

## Specification

30 1. Title of the Invention

## Method for Manufacturing Semiconductor Device

### 2. Scope of Claim

1. A method for manufacturing a semiconductor device, characterized by  
5 comprising the steps of:

forming an insulating film over a silicon substrate in which a predetermined  
region is formed;

forming a contact hole in this insulating film;

removing a damage layer which is introduced to a surface portion of the silicon  
10 substrate during formation of this contact hole to expose a flat and smooth surface of the  
silicon substrate, and removing an edge of the contact hole in the insulating layer, so  
that the edge gently tapers; and

forming an aluminum alloy electrode film containing silicon over the insulating  
film and on the surface portion of the silicon substrate via the contact hole.

15

2. A method for manufacturing a semiconductor device, according to claim 1,  
characterized by further comprising the steps of:

forming a silicon oxide film having a thickness which is about the same as that  
of a natural oxide film on a flat and smooth surface of the silicon substrate after the  
20 damage layer formed on the surface portion of the silicon substrate via the contact hole;  
and

reducing the silicon oxide film by aluminum by a heat treatment after the  
aluminum alloy electrode film containing silicon is formed.

25 3. A method for manufacturing a semiconductor device, characterized by  
comprising the steps of:

forming an insulating film over a silicon substrate in which a predetermined  
region is formed;

forming a contact hole in this insulating film by reactive ion etching;

30 applying a solution containing ammonia and hydrogen peroxide to a surface

portion of the silicon substrate which is exposed through this contact hole and an edge of the contact hole which is formed in the insulating film to remove a damage layer which is introduced to a surface of the silicon substrate during formation of the contact hole by the reactive ion etching, and to remove the edge of the contact hole, so that the  
5 edge of the contact hole gently tapers;

forming a silicon oxide film having a thickness which is about the same as that of a natural oxide film on the surface portion of the silicon substrate which is exposed through the contact hole;

forming an aluminum alloy electrode film containing silicon over the silicon  
10 oxide film via the contact hole; and

reducing silicon oxide forming the silicon oxide film by aluminum forming the electrode film by a heat treatment, so that the silicon oxide is metamorphosed into silicon.

15 3. Detailed Description of the Invention  
(Field of Industrial Application)

The present invention relates to a semiconductor device and a method for manufacturing the same, in particular, a semiconductor device provided with an electrode film formed of an aluminum alloy containing silicon which is in contact with  
20 a silicon substrate through a contact hole opened in an insulating film formed on a surface of the silicon substrate, and a method for manufacturing the same.

(Prior Art)

As described above, a semiconductor device in which a region formed in a  
25 silicon substrate and an electrode film for a wiring are made to be connected to each other through a contact hole opened in an insulating film is known and has been widely used. As the electrode film of such a semiconductor device, aluminum has been widely used. However, when pure aluminum is used, silicon is dispersed into an aluminum electrode film from the silicon substrate when a heat treatment is performed  
30 after formation of the electrode film, and aluminum is dispersed into the silicon

substrate and an alloy pit passing through the region formed in the silicon substrate and reaching a substrate portion might be formed; accordingly, element characteristics are damaged. In order to prevent such interdiffusion of aluminum and silicon through the contact hole, an aluminum alloy containing silicon, for example, AlSi, AlCuSi, or AlPdSi, is known as a material for the electrode film for the wiring. In this case, since solid solubility of silicon in aluminum is about 0.25 ~ 0.5 wt% at 350 ~ 400°C, an aluminum alloy containing silicon at about 1 wt% has been generally used to be on the safe side.

In the case of using an aluminum alloy electrode film containing silicon as described above, there are problems in that the aspect ratio of a contact hole (the ratio of depth to wide of the contact hole) becomes high with decrease in minimum width of the contact hole, so that coverage with the aluminum alloy electrode film is decreased and step breakage of the electrode film easily occurs. That is, when the aspect ratio of the contact hole becomes high, the step breakage of the electrode film easily occurs at an edge of the contact hole.

In addition, in forming the contact hole in the insulating film, anisotropic etching such as reactive ion etching is generally performed in order to avoid increase in size of the contact hole. However, there is a defect in that ions accelerated during this reactive ion etching collide with a surface of the silicon substrate, so that a damage layer is formed, and when the aluminum alloy electrode film is formed over this damage layer, an ohmic contact cannot be obtained and the contact resistance is increased.

Furthermore, in the case where the aluminum electrode film containing silicon is stacked via the contact hole, it is known that, when heating is performed in various subsequent steps, a phenomenon of precipitating silicon at an interface between the silicon substrate and the electrode film occurs. As described above, in order to remove the damage layer formed on the surface of the silicon substrate, a treatment of the surface of the silicon substrate with the use of diluted hydrofluoric acid after formation of the contact hole by dry etching is known. However, it was confirmed that if such a treatment is performed, precipitation of silicon becomes tremendous and the contact resistance is rather increased.

Such precipitation of silicon is based on solid-phase epitaxial growth that is generated during the heat treatment after formation of the aluminum alloy electrode film, and there is a defect in that the contact resistance is undesirably increased due to the precipitation of silicon. In a general wiring process, a heat treatment at temperatures of 350 ~ 450°C for several hours is performed centering on a step of forming an interlayer insulating film; therefore, precipitation of silicon cannot be avoided. In this case, when a minimum width of the contact hole, that is, a length of one side in the case where the contact hole is a square, a length of a short side in the case of a rectangle, a diameter in the case of a circular form, or a length of a short axis in the case of an ellipse, is large, silicon precipitates do not cover whole minimum width of a portion at which the silicon substrate and the electrode film are in contact with each other; therefore, increase in contact resistance is not really a big problem. However, in the case where the minimum width of the contact hole is small, for example, 1  $\mu\text{m}$ , increase in contact resistance cannot be disregarded. In particular, miniaturization of an element has been advanced in recent years and a minimum width of a contact hole tends to be extremely small; therefore, increase in contact resistance resulted from precipitation of silicon due to solid-phase epitaxial at the interface between the silicon substrate and the electrode film cannot be disregarded. For example, in the case where the contact hole is a square, if a side is longer than 1.5  $\mu\text{m}$ , precipitation of silicon is not a big problem; however, if the side is shorter than 1.2  $\mu\text{m}$ , increase in contact resistance due to precipitation of silicon cannot be disregarded any longer. Thus, in a conventional semiconductor device, in the case where the minimum width of the contact hole is less than or equal to 1  $\mu\text{m}$ , a barrier metal is formed between the silicon substrate and the electrode film so that silicon is not precipitated during the heat treatment after the aluminum wiring electrode film containing silicon is stacked. As such a barrier metal, a high melting point metal such as tungsten, molybdenum, or titanium, or silicide or nitride thereof is used. However, if such a barrier metal is interposed between the silicon substrate and the electrode film, the total number of manufacturing steps is increased by that, which causes a defect in that throughput is decreased. In addition, such a high melting point metals is hard and has high stress, thereby peeling or causing

deterioration of the element characteristics. Thus, a semiconductor device has been proposed, in which the aluminum electrode film containing silicon is made to be directly in contact with the silicon substrate without using the barrier metal even if the minimum width of the contact hole is as small as less than or equal to 1  $\mu\text{m}$ .

5           For example, in Japanese Published Patent Application No. S61-285,762 issued on December 16, 1986, a semiconductor device is disclosed, in which an extremely thin insulating film is formed on a surface of a silicon substrate and an aluminum electrode film containing silicon is formed over this insulating film. This insulating film is formed of silicon oxide or silicon nitride. The thickness thereof is the order of 10  $\text{\AA}$ ,  
10           and electrical conduction between the silicon substrate and the electrode film is obtained by the tunneling effect.

          In addition, also in Japanese Published Patent Application No. S62-260,320 issued on November 12, 1987, a semiconductor device is disclosed, in which an extremely thin silicon oxide film with a thickness of less than or equal to 20  $\text{\AA}$  is formed  
15           on a surface of a silicon substrate and an aluminum electrode film containing silicon is formed over this silicon oxide film. Also in this semiconductor device, electrical conduction between the silicon substrate and the electrode film is achieved by the tunneling effect in which carriers pass through the silicon oxide film.

## 20   (Problems to be Solved by the Invention)

          As described above, the semiconductor device using the aluminum electrode film containing silicon as the wiring has the defect in that silicon is precipitated in the contact hole due to solid-phase epitaxial when the electrode film is made to be directly in contact with the surface of the silicon substrate, which causes increase in contact  
25           resistance. In particular, there is a problem in that the rate of increase in contact resistance becomes significantly high and the yield is substantially decreased when miniaturization progresses and the minimum width of the contact hole becomes small, which is less than or equal to 1  $\mu\text{m}$ . The semiconductor device in which the barrier metal is interposed between the silicon substrate and the electrode film in order to solve  
30           such a defect has a defect in that an extra step of depositing the barrier metal is

necessary, which causes decrease in throughput. In addition, in the case where tungsten or molybdenum is used as the barrier metal, there is a defect in that a value of the contact resistance differs depending on a conductivity type of a region formed in the silicon substrate, and accordingly, it becomes difficult to obtain an element having optimal electronic characteristics. Moreover, the barrier metal has a defect in that the barrier metal is easily peeled due to its high hardness and high stress and its element characteristics are damaged. In particular, reactive sputtering is employed in the case where titanium, or nitride or silicide thereof is deposited as the barrier metal; however, there is a defect in that it is very difficult to control a nitrogen gas at this time, a favorable barrier metal film cannot be formed, and peeling or increase in contact resistance is caused.

In addition, in the above-described semiconductor devices disclosed in Japanese Published Patent Application No. S61-285,762 and Japanese Published Patent Application No. S62-260,320, the silicon oxide film or the silicon nitride film is formed between the silicon substrate and the electrode film to stop precipitation of silicon, and the thickness thereof is extremely thin enough for carriers to pass through by the tunneling effect; however, it is actually very difficult to stably form such a thin silicon oxide or silicon nitride film as described above. In particular, in the case where an interlayer insulating film formed of PGS, BPSG, or the like is formed over the silicon substrate; a resist pattern is formed over this insulating film by a photolithography technique; and reactive ion etching is performed using this resist pattern as a mask, so that a contact hole is formed, a damage layer is formed on the surface of the silicon substrate after accelerated ions collide with the surface to damage the surface. It is very difficult to form a stable silicon oxide film or silicon nitride film over such a damage layer. Thus, precipitation of silicon cannot be certainly stopped, or the silicon oxide film or the silicon nitride film is too thick, so that the contact resistance is increased. Furthermore, although electrical conduction between the silicon substrate and the electrode film is achieved by the tunneling effect since the silicon oxide film or the silicon nitride film remains also in an element which is a completed end-product, there is a defect in that an ohmic contact cannot be obtained and the contact resistance is

increased because such a silicon oxide or silicon nitride film is an insulating film and a partition wall through which carriers should pass becomes high.

Furthermore, a conventional method for manufacturing a semiconductor device has a problem in that the contact resistance is increased because a damage layer is  
5 formed on a surface of a silicon substrate in dry etching when a contact hole is formed in an insulating film. If the surface of the silicon substrate is processed with diluted hydrofluoric acid after formation of the contact hole in order to remove such a damage layer, there is a defect in that the above-described precipitation of silicon becomes tremendous and the contact resistance is rather increased.

10 Moreover, in the case where the contact hole is formed in the insulating film by reactive ion etching, an opening edge of the contact hole is approximately 90°, and there is a defect in that step breakage of an aluminum alloy electrode film easily occurs when the aluminum alloy electrode film is formed.

An object of the present invention is to provide a method for manufacturing a  
15 semiconductor device, with the above-described conventional defects removed, in which step breakage of an aluminum alloy electrode film at an edge of a contact hole does not occur even when the aspect ratio of the contact hole is increased and increase in contact resistance due to a damage layer which is introduced in forming the contact hole can be avoided.

20 Another object of the present invention is to provide a method which is capable of manufacturing a semiconductor device with high throughput, in which silicon is not precipitated at an interface between a silicon substrate and an electrode film which is formed of an aluminum alloy containing silicon, without interposing a barrier metal therebetween, thereby having predetermined low and stable contact resistance.

25

(Means and Effect for Solving the Problem)

A method for manufacturing a semiconductor device of the present invention is characterized by being provided with the steps of: forming an insulating film over a silicon substrate in which a predetermined region is formed; forming a contact hole in  
30 this insulating film; removing a damage layer which is introduced to a surface portion

of the silicon substrate during formation of this contact hole to expose a flat and smooth surface of the silicon substrate, and removing an edge of the contact hole in the insulating film, so that the edge gently tapers; and forming an aluminum alloy electrode film containing silicon over the insulating film and on the surface portion of the silicon substrate via the contact hole.

By such a manufacturing method of the present invention, the aluminum alloy electrode film containing silicon is formed on the surface of the silicon substrate with high flatness and high crystallinity after the damage layer which is introduced in forming the contact hole is removed; therefore, an ohmic contact which has low resistance and high uniformity can be obtained. In addition, since the edge of the contact hole formed in the electrode film can be removed, so that the edge gently tapers at the same time as removing the damage layer, coverage with the electrode film is improved and step breakage of the electrode film does not occur.

In a preferable embodiment of the present invention, after a damage layer formed on a surface portion of a silicon substrate via a contact hole is removed, a silicon oxide film with a thickness which is about the same as that of a natural oxide film is formed on the surface of the silicon substrate which has become flat and smooth, and thereafter, an aluminum alloy electrode film is formed, and the silicon oxide film is reduced by aluminum by a heat treatment.

According to such a manufacturing method of the present invention, for example, even if the surface of the silicon substrate is damaged due to formation of the contact hole in the insulating film by reactive ion etching, the silicon oxide film for stopping precipitation of silicon contained in the aluminum alloy is formed after this damage layer is removed, and this silicon oxide film can be formed to be extremely thin and uniform. Therefore, subsequent precipitation of silicon can be effectively prevented; accordingly, increase in contact resistance can be certainly avoided.

In addition, although the silicon oxide film is reduced by a heat treatment after the aluminum alloy electrode film containing silicon is formed, this heat treatment is generally performed in a wiring process; therefore, it is not necessary for a particular heat treatment to be performed. However, it is needless to say that a separate heat

treatment may be performed in the case where the original manufacturing process does not include such a heat treatment. According to such a method of the present invention, the silicon oxide film for stopping precipitation of silicon does not exist in a completed semiconductor device and the electrode film is directly in contact with the silicon substrate; accordingly, an undesired phenomenon such as increase in contact resistance due to the remaining silicon oxide film does not occur. Moreover, although aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and silicon are generated when silicon oxide is reduced, these components are diffused into the aluminum electrode film and do not remain at an interface between the silicon substrate and the electrode film; thus, the contact resistance is not increased due to this reduction step.

Moreover, although the silicon oxide film is formed on the surface of the silicon substrate after the damage layer is removed, it is preferable that a formation step of this silicon oxide film be a step of forming a silicon oxide film to be as thick as a natural oxide film. The thickness of this natural oxide film is approximately 20 Å. Various methods can be employed as a method for forming such an extremely thin silicon oxide film. For example, a solution containing hydrogen chloride and hydrogen peroxide is applied, ultrasonic vibration is applied in pure water, heating in hot water is performed, or heating in an atmosphere containing an oxygen gas is performed, so that an extremely thin silicon oxide film with a thickness of approximately 20 Å can be formed.

A method for manufacturing a semiconductor device of the present invention is characterized by being further provided with the steps of: forming an insulating film over a silicon substrate in which a predetermined region is formed; forming a contact hole in this insulating film by reactive ion etching; applying a solution containing ammonia and hydrogen peroxide to a surface portion of the silicon substrate which is exposed through this contact hole and an edge of the contact hole which is formed in the insulating film to remove a damage layer which is introduced to a surface of the silicon substrate during formation of the contact hole by the reactive ion etching, and to remove the edge of the contact hole, so that the edge of the contact hole gently tapers; forming a silicon oxide film having a thickness which is about the same as that of a natural oxide

film on the surface portion of the silicon substrate which is exposed through the contact hole; forming an aluminum alloy electrode film containing silicon over the silicon oxide film via the contact hole; and reducing silicon oxide forming the silicon oxide film by aluminum forming the electrode film by a heat treatment, so that the silicon oxide is metamorphosed into silicon.

In the semiconductor device manufactured by such a method of the present invention, since the edge of the contact hole gently tapers, step breakage of the aluminum alloy electrode film does not occur and not only a damage layer does not exist at the interface between the silicon substrate and the aluminum alloy electrode film containing silicon, but also silicon precipitates do not actually exist; thus, the contact resistance becomes a predetermined low value and element characteristics can be improved.

As described above, in the case where the minimum width of the contact hole is larger than approximately 1.2  $\mu\text{m}$ , even if silicon is precipitated at the interface between the silicon substrate and the electrode film due to solid-phase epitaxial, the contact resistance is not undesirably increased; therefore, it is preferable that the minimum width of the contact hole formed in the insulating film be approximately less than or equal to 1.2  $\mu\text{m}$ .

According to such a manufacturing method of the present invention, after the contact hole is formed by reactive ion etching, the introduced damage layer is removed by light etching with the solution containing ammonia and hydrogen peroxide, and the insulating film is removed so that the edge of the contact hole can gently taper. Thereafter, furthermore, at least one of a treatment in which a solution containing hydrofluoric acid and hydrogen peroxide is applied and a treatment in which an ultrasonic wave is applied while being soaked in a hydrogen peroxide solution is performed. Accordingly, an extremely thin silicon oxide film with a thickness of approximately 20  $\text{\AA}$  can be stably formed. The solution containing ammonia and hydrogen peroxide that is an etchant for removing the insulating film as well as removing the damage layer is an etchant which is generally used for removing an organic matter in manufacture of a semiconductor device and is easily available. It is

conventionally known that the surface of the silicon substrate is processed with a diluted hydrofluoric acid solution after ion etching, in order to remove the damage layer by reactive ion etching. However, it was confirmed that, as hereinafter explained in detail, precipitation of silicon due to solid-phase epitaxial becomes tremendous and the contact resistance is significantly increased when the aluminum electrode film containing silicon is stacked either after a treatment with a diluted hydrofluoric acid solution after ion etching, or after a treatment with the above-described solution containing ammonia and hydrogen peroxide, a treatment with a solution containing hydrochloric acid and hydrogen peroxide, and then a treatment with a diluted hydrofluoric acid solution. In the present invention, the aluminum electrode film containing silicon is not formed immediately after the damage layer is removed with the solution containing ammonia and hydrogen peroxide, but the aluminum electrode film containing silicon is stacked after the treatment with the solution containing hydrochloric acid and hydrogen peroxide, and furthermore, formation of an extremely thin and stable silicon oxide film on the surface of the silicon substrate by the ultrasonic wave which is applied in the hydrogen peroxide solution. Accordingly, it was confirmed that silicon is not precipitated by a subsequent heat treatment and the value of the contact resistance can be kept low. In such a method of the present invention, a mechanism has not been clearly found out, in which the extremely thin silicon oxide film is stably formed, after the treatment with the solution containing ammonia and hydrogen peroxide, by both or either one of the treatment in which the solution containing hydrochloric acid and hydrogen peroxide is applied or the treatment in which the ultrasonic wave is applied in pure water. However, it is estimated that, from the experiment result, hydrogen chloride and hydrogen peroxide mainly contribute to oxidation of silicon and the ultrasonic wave performs oxidation of silicon and physically removes residues remaining on the surface of the silicon substrate.

Hereinafter, the present invention is explained in detail based on embodiments. However, the present invention is not limited to only embodiments, and it is needless to say that many changes or modifications are possible.

(Embodiment)

FIG. 1 are cross-sectional views illustrating states in sequential steps in one embodiment of a method for manufacturing a semiconductor device by the present invention. In this embodiment, an N-channel MOSFET is manufactured. First, as shown in FIG. 1A, N-type regions 2 and 3 forming a source and a drain are formed at a surface of a P-type silicon substrate 1, a gate insulating film 4 is formed over a channel between these source and drain, a gate electrode 5 is formed over this gate insulating film, and an interlayer insulating film 6 is formed on the surface of this gate electrode and the silicon substrate. Although this interlayer insulating film 6 is formed using PSG (Phospho Silicate Glass) in this embodiment, the interlayer insulating film 6 can also be formed using another insulating material, for example, BPSG (Boro Phospho Silicate Glass), silicon oxide, silicon nitride, or the like in the present invention. The steps up to this step are the same as the conventional ones; therefore, a further detailed explanation is not given. Next, as shown in FIG. 1B, after a photoresist 7 is stacked over the interlayer insulating film 6, the photoresists in portions where contact holes are formed for the regions 2 and 3 forming the source and drain are selectively removed to form openings 7a and 7b. Although a contact hole for the gate electrode 5 is also formed at the same time by this treatment, contact between the gate electrode and an aluminum alloy electrode film is not an object of the present invention; thus, the explanation thereof is omitted although it is shown in the drawing.

Reactive ion etching is performed using the photoresist 7 in which the openings are formed in this manner as a mask, so that contact holes 6a and 6b for the source and drain are formed in the interlayer insulating film 6, as shown in FIG. 1C. In this embodiment, these contact holes 6a and 6b are squares and the length of a side is 1  $\mu\text{m}$ . However, the shape of the contact hole is not limited to a square, and any shapes such as a circular form, an ellipse, and a rectangle can be employed. In this case, increase in contact resistance due to precipitation of silicon becomes problematic when the minimum width of the contact hole is approximately less than or equal to 1.2  $\mu\text{m}$ . The surface of the silicon substrate 1 is damaged due to collision of accelerated ions by this reactive ion etching treatment, and damage layers 1a and 1b are formed on the surface

of the silicon substrate 1 that is exposed through the contact holes 6a and 6b. Although the damage layers 1a and 1b are, in practice, extremely thin, they are made thick in FIG. 1C in order to make the drawing clear. It is known that the exposed surface of the silicon substrate 1 is processed with diluted hydrofluoric acid in order to  
5 remove such damage layers 1a and 1b introduced by reactive ion etching for forming the contact holes. However, it was confirmed that when an aluminum electrode film containing silicon is formed after performing such a treatment with diluted hydrofluoric acid, silicon is precipitated in a subsequent heat treatment and the contact resistance is tremendously increased. In this embodiment, in order to avoid such precipitation of  
10 silicon, after the contact holes 6a and 6b are formed in the interlayer insulating film 6, a first solution which contains ammonia, hydrogen peroxide, and water at a volume ratio of 1:1:5 and is heated to be 85°C is applied for 10 minutes. By this treatment, as shown in FIG. 1D, the damage layers 1a and 1b formed on the silicon substrate 1 are removed and a flat and smooth surface of the silicon substrate is exposed through the  
15 contact holes 6a and 6b, and edges of the contact holes gently taper. That is, each of the edges of the contact holes 6a and 6b has an angle of 90° before this treatment is performed, whereas the angle becomes approximately 120° after the treatment.

Next, after sufficient washing with pure water, as shown in FIG. 1E, an aluminum alloy electrode film 8 containing silicon is evaporated by sputtering, and  
20 furthermore, this aluminum alloy electrode film is patterned; accordingly, desired wirings 8a and 8b are formed as shown in FIG. 1F.

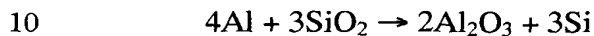
The contact resistance of a semiconductor device manufactured by such a method becomes sufficiently low and step breakage of the aluminum alloy electrode film does not occur. The reason is considered as follows: the damage layer on the  
25 surface of the silicon substrate that is exposed through the contact hole is removed, the silicon substrate has high flatness and high crystallinity, and the aluminum alloy electrode film stacked thereover, so that an ohmic contact with low resistance and high uniformity can be obtained.

In another embodiment of the present invention, after the damage layers 1a and  
30 1b introduced in forming the contact holes are removed and the edges of the contact

holes are removed so as to taper, that is, the steps up to the step shown in FIG. 1D are performed, a second solution which contains hydrochloric acid, hydrogen peroxide, and water at a volume ratio of 1:1:5 and is heated to be 70°C is applied for 7 minutes, and furthermore, an ultrasonic wave of 1 MHz is applied while being soaked in  
5 room-temperature pure water for 10 minutes. Although the effects of these first and second solutions and vibration of the ultrasonic wave have not been clearly found out, the following is estimated: the damage layers 1a and 1b formed on the exposed surface of the silicon substrate 1 are removed by etching with the first solution, so that a silicon surface which is flat, smooth, and clean is exposed, a silicon oxide film which is  
10 extremely thin but has a uniform thickness is formed on the clean silicon surface with the second solution, and dust remaining on the exposed surface of the silicon substrate is removed by washing with the ultrasonic wave. The thickness of the silicon oxide film which is formed on the surface of the silicon substrate by such a treatment is about the same as that of a natural oxide film and is in a range of 10 ~ 50 Å.

15 After the treatments as described above are performed, the aluminum alloy electrode film 8 containing silicon is stacked by sputtering in a similar manner to the former embodiment. Thereafter, a treatment such as formation of the interlayer insulating film is performed, and a heat treatment at a temperature of approximately 400°C for about 3 hours is performed at this time. In conventional ways, solid-phase  
20 epitaxial growth has occurred by this heat treatment and silicon has been precipitated at an interface between the silicon substrate 1 and the aluminum alloy electrode film 8, whereas in the present invention, precipitation of silicon was not seen at all. Precipitation of silicon during a heat treatment is generated intensively in a silicon island as a nucleus which is formed on the surface of the silicon substrate during  
25 sputtering of the aluminum alloy. However, in the present invention, when the aluminum alloy electrode film 8 is stacked by sputtering, the thin silicon oxide film is formed on the surface of the silicon substrate 1 that is exposed in the contact holes 6a and 6b, and this silicon oxide film operates as a barrier for generation of a silicon nucleus, and thus, an island-shaped nucleus of silicon is not formed during sputtering;  
30 therefore, it is estimated that silicon is not precipitated also in a subsequent heat

treatment. As described above, by the present invention, even when the heat treatment is performed after the electrode film 8 formed of an aluminum alloy containing silicon is formed, silicon is not precipitated at the interface between the surface of the silicon substrate and the electrode film and increase in contact resistance is not caused. In this embodiment, since the silicon oxide film existing between silicon and the aluminum electrode film is reduced by aluminum that is an electrode material in the heat treatment after forming the electrode film 8 formed of the aluminum alloy, this silicon oxide film seldom exists in a completed element. That is, the following chemical reaction occurs, so that the silicon oxide film disappears.



It was confirmed that, in this case, aluminum oxide or silicon generated by reduction does not remain at the interface between the silicon substrate and the electrode film and is dispersed inside the electrode film through a grain boundary of aluminum. As described above, in the semiconductor device manufactured by the method of the present invention, the silicon oxide film does not exist at the interface between the silicon substrate and the aluminum alloy electrode film, and precipitation of silicon due to solid-phase epitaxial growth is not seen, and also, precipitation of another insulator which increases the contact resistance is not seen.

Next, in order to clarify a difference between prevention of precipitation of silicon in the present invention and that in a conventional example, the following three types of semiconductor devices were manufactured and the characteristics thereof were examined: a semiconductor device (this semiconductor device is hereinafter referred to as Sample 1) which was manufactured by the method of the present invention, in which after light etching with the first solution containing ammonia and hydrogen peroxide was performed, the treatment with the second solution containing hydrochloric acid and hydrogen peroxide and the ultrasonic wave treatment in pure water were performed, so that the electrode film formed of the aluminum alloy containing silicon was formed by sputtering, as in the above-described embodiment of the present invention; a semiconductor device (referred to as Sample 2) in which an electrode film formed of an aluminum alloy was stacked by sputtering after etching with a solution containing

diluted hydrofluoric acid, as in a conventional one; and a semiconductor device (referred to as Sample 3) in which an electrode film formed of an aluminum alloy was stacked by sputtering after light etching with a solution containing ammonia and hydrogen peroxide and a solution containing hydrochloric acid and hydrogen peroxide, and furthermore, after etching with a diluted hydrofluoric acid solution was performed. In these samples, a shape of a contact hole was a square and a length of a side was 1  $\mu\text{m}$ . First, according to the analysis of Samples 1 to 3 by a SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) method, after formation of the aluminum alloy electrode film and before the heat treatment, the silicon oxide film was formed on the surface of the silicon substrate in Sample 1 of the present invention, whereas formation of the silicon oxide film was not seen in Samples 2 and 3.

In addition, when each scanning electron micrographs of the interface between the silicon substrate and the electrode film in Sample 1 and Sample 2 after the heat treatment were taken, precipitation of silicon at the interface between the silicon substrate and the aluminum alloy electrode film was not seen at all in the semiconductor device manufactured by the method of the present invention, whereas substantially large silicon precipitates were seen in the contact hole in Sample 2. Moreover, in the semiconductor device manufactured by the method of the present invention, a large number of silicon precipitates were seen on the interlayer insulating film. On the other hand, the silicon precipitates were seldom seen on the interlayer insulating film in Sample 2, and it was confirmed that most of the silicon precipitates were inside the contact hole.

When 56 chips are manufactured from one silicon wafer and a histogram in which the value of the contact resistance of each chip is used as parameter is formed, in Sample 3, the value of the contact resistance varied and a great number of chips having high contact resistance of greater than or equal to 1000  $\Omega$  were seen. As described above, it was found that, the contact resistance of more than half of the chips was increased to be useless among the chips in which the treatment with diluted hydrofluoric acid was performed as in the conventional one after formation of the contact hole by dry etching. In addition, according to the measurement results of Sample 1 and Sample 2,

it was confirmed that variation in contact resistance is large in Sample 2 although there is a little difference depending on a time period of the light etching with the solution containing ammonia and hydrogen peroxide, and the contact resistance was concentrated on approximately 150 to 750  $\Omega$  in the case of performing light etching for 10 minute, for example. Furthermore, it was found that the contact resistance was concentrated in a range of 100 to 400  $\Omega$  also in the case of performing the light etching treatment for 15 to 20 minutes. On the other hand, in Sample 1 by the present invention, in the cases of performing the light etching treatment for more than 7 minutes, the contact resistance of all the cases was less than or equal to 10  $\Omega$ , and the average value was approximately less than or equal to 5  $\Omega$ . Moreover, it was found that the contact resistance of most of the chips was approximately less than or equal to 80  $\Omega$  also in the case of performing the light etching treatment for 4 minutes, and thus the yield can be significantly improved. However, it was confirmed that the light etching treatment is preferably performed for more than 7 minutes so that the edge of the contact hole tapers and coverage with the electrode film is improved.

In the above-described experiment, in Sample 1 by the present invention, in a similar manner to the above-described embodiment, after the contact hole was formed, the treatment with the solution containing ammonia and hydrogen peroxide was performed, and subsequently, the treatment with the solution containing hydrogen chloride and hydrogen peroxide was performed, and then, the ultrasonic wave was applied in pure water. However, precipitation of silicon was not seen even if the order of the treatment using the solution containing hydrogen chloride and hydrogen peroxide and the ultrasonic wave treatment in pure water was reversed, and also, even in the case of either one of the treatments is performed, after the treatment with the solution containing ammonia and hydrogen peroxide was performed.

The present invention is not limited to only the above-described embodiments, and various changes and modifications can be added. For example, although the aluminum alloy containing silicon was used as the electrode film in each of the above-described embodiments, an aluminum alloy containing copper or palladium such as AlCuSi or AlPdSi can be used. Furthermore, the aluminum alloy electrode film can

be stacked by Al-CVD or electron beam evaporation as well as sputtering. Also, removal of the damage layer introduced by formation of the contact hole and formation of the natural oxide film are not limited to the treatment with the solution containing ammonia and hydrogen peroxide, the treatment with the solution containing  
5 hydrochloric acid and hydrogen peroxide, and the ultrasonic wave washing treatment in pure water which are used in the above-described embodiment. Various etching solutions or washing treatments can also be utilized.

(Effect of the Invention)

10 In the above-described manufacturing method of the semiconductor device of the present invention, the aluminum alloy electrode film containing silicon is formed after the damage layer introduced in forming the contact hole is removed to make the surface of the silicon substrate flat and smooth; accordingly, a favorable ohmic contact can be obtained between the silicon substrate and the electrode film formed of the  
15 aluminum alloy containing silicon, and the contact resistance is low. In addition, in the manufacturing method of the present invention, in which the silicon oxide film is formed, after the surface of the silicon substrate is made to be flat and smooth, the silicon oxide film operates as a barrier for formation of a silicon nucleus. Thus, precipitation of silicon does not substantially exist at the interface between the silicon  
20 substrate and the electrode film, and in particular, increase in contact resistance does not occur even in the case where the minimum width of the contact hole is small, that is, less than or equal to 1.2  $\mu\text{m}$ , and additionally, the barrier metal does not exist at this interface; therefore, stable contact resistance can be obtained regardless of a conductivity type of the region formed in the silicon substrate, and also, troublesome  
25 control for forming the barrier metal is not necessary. Thus, there are advantages in that the manufacturing process becomes easy, cost can be reduced, and throughput is increased. Moreover, since the edge of the contact hole is removed and the edge of the contact hole gently tapers at the same time in a step of forming the contact hole in the insulating film, step breakage of the aluminum alloy electrode film which is formed  
30 thereafter does not occur. Furthermore, the silicon oxide film that is formed on the

surface of the silicon substrate by the heat treatment after formation of the aluminum alloy electrode film is reduced by aluminum, and additionally, reduced silicon does not remain inside the contact hole; accordingly, the silicon oxide film does not exist in an end product. Thus, electrical conduction between the region formed in the silicon substrate and the electrode film through the silicon oxide film or the silicon nitride film by the tunneling effect as in the conventional one is not necessary. Therefore, low contact resistance can be stably obtained. As described above, according to the manufacturing method of the present invention, the yield can be significantly improved and throughput can be improved.

10

#### 4. Brief Description of the Drawings

FIGS. 1A to F are cross-sectional views illustrating subsequent steps in one embodiment of the method for manufacturing the semiconductor device by the present invention.

15 1: silicon substrate

1a, 1b: damage layer

2, 3: N-type region

4: gate insulating film

5: gate electrode

20 6: interlayer insulating film

6a, 6b: contact hole

7: photoresist

7a, 7b: opening

8: aluminum alloy electrode film

25 8a, 8b: source or drain wiring